

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/039819 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012085

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 50 901.8 31. Oktober 2002 (31.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): UMICORE AG & CO. KG [DE/DE]; Rodenbacher
Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAYSER, Bernd
[DE/DE]; Karlstrasse 114, 80335 München (DE).

KARCH, Ralf [DE/DE]; Käthe-Kollwitz-Strasse 24,
63801 Kleinostheim (DE). BRIEL, Oliver [DE/DE];
Geleitstrasse 81, 63067 Offenbach (DE). KLEIN-
WÄCHTER, Ingo [DE/DE]; Sandgasse 51, 63457 Hanau
(DE).

(74) Anwalt: VOSSIUS & Partner; Siebertstr. 4, 81675
München (DE).

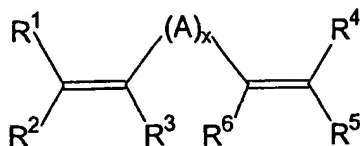
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

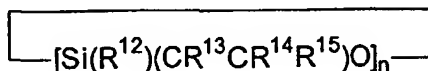
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF COMPOUNDS CONTAINING PALLADIUM (0)

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PALLADIUM(0)-HALTIGEN VERBINDUNGEN



(I)



(II)



(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a compound containing palladium (0), which consists in reacting a palladium compound with one or several compounds of general formulae I, II or III in the presence of a base: cf. formulae (I), (II), (III). The compounds containing palladium (0) are suitable for use as homogeneous catalysts, as precursors in the in situ production of homogeneous catalysts or as precursors in the production of heterogeneous catalysts.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Palladium(0)-haltigen Verbindung umfassend die Umsetzung einer Palladiumverbindung mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) bzw. (III) in Gegenwart einer Base. Die Palladium(0)-haltigen Verbindungen eignen sich als Homogenkatalysatoren, als Precursor zur Herstellung von Homogenkatalysatoren, als Precursor zur in situ Herstellung von Homogenkatalysatoren oder als Precursor zur Herstellung von Heterogenkatalysatoren.

WO 2004/039819 A2



ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (BW,

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

5 **Verfahren zur Herstellung von Palladium(0)-haltigen Verbindungen**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Palladium(0)-haltiger Verbindungen.

10 Palladium in Form seiner Verbindungen findet als Katalysator in zahlreichen industriellen Prozessen Verwendung.

Mehr als 80 % der industriell produzierten Chemikalien werden durch katalytische Prozesse hergestellt. Katalytische Prozesse sind im allgemeinen ökonomischer und umweltfreundlicher als entsprechende stöchiometrische organische Reaktionen. Für das Erreichen von hohen Ausbeuten und Selektivitäten bei homogenkatalytischen
15 Prozessen müssen vielfältige Ligandensysteme eingesetzt werden, was im Gegenzug nach vielfältig verwendbaren Precursormetallverbindungen verlangt. Die Notwendigkeit zur ständigen Verbesserung der Katalysatorsysteme und ihrer Herstellungsverfahren wird hierdurch deutlich.

Für diese Anwendungen bieten sich insbesondere Palladiumverbindungen, die
20 Palladium in der Oxidationsstufe 0 enthalten, an. Palladium(0)-Verbindungen werden i.A. durch Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar koordinativ zur Verfügung stellen können, stabilisiert. Dieses freie Elektronenpaar kann beispielsweise durch einen ungesättigten Kohlenwasserstoff oder durch Heteroatome, wie Phosphor oder Stickstoff, zur Verfügung gestellt werden. Stabil lagerbare Verbindungen sind
25 vornehmlich nur in fester Form kommerziell erhältlich.

In der Katalyse sind jedoch solche Verbindungen erwünscht, welche in flüssiger Form vorliegen. Dies erleichtert stark die Anwendbarkeit. Oftmals werden hierzu feste Verbindungen in einem Lösungsmittel gelöst, wobei Lösungen von festen Pd(0)-Verbindungen meist instabil sind und unverzüglich eingesetzt werden müssen.

Bei homogenkatalytischen Anwendungen werden bevorzugt solche Verbindungen als Precursoren verwendet, die auf einfache Art und Weise mit Liganden, wie z.B. verschiedenen Phosphinen gemischt werden können, um vielfältige Katalysesysteme herstellen zu können. Dies wird z.B. im Falle der mit ungesättigten Kohlenwasserstoffliganden stabilisierten Pd(0)-Verbindungen realisiert.

Zahlreiche Pd(0)-Komplexe mit ungesättigten Verbindungen in der Ligandensphäre sind bekannt und z.B. in Wilkinson, Abel "Comprehensive Organometallic Chemistry", Bd. 6, S. 243ff "Complexes of Palladium (0)" beschrieben.

Durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe stabilisierte Pd(0)-Verbindungen können nach den Liganden in durch einzählige und durch mehrzählige (chelatisierende) Liganden stabilisierte Komplexe unterschieden werden. Ein Beispiel für einen durch einzählige Kohlenwasserstoffliganden stabilisierten Pd(0)-Komplex ist Pd(Ethylen)₃, welcher sich bei Raumtemperatur und an Luft zersetzt.

Stabilere Pd(0)-Verbindungen erhält man durch chelatisierende, z.B. zweizählige, ungesättigte Kohlenwasserstoffliganden wie Diene. Diene werden nach dem Abstand der beiden Dienfunktionen in 1,4-Dienliganden, 1,5-Dienliganden, 1,6-Dienliganden, 1,7-Dienliganden usw. eingeteilt.

1,4-Dien stabilisiertes Palladium(0) findet beispielsweise in Form von 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on (dba) als Ligand verbreitete Anwendung. Die Synthese wird u.a. von M.F. Rettig et al. in Inorg. Synth., 1990, 28 beschrieben. Das Produkt wird als schwerlöslicher Niederschlag aus der Syntheselösung isoliert. Der Feststoff ist weitgehend luftstabil, jedoch zersetzen sich Lösungen in organischen Lösungsmitteln dieser Verbindungen innerhalb von Stunden (STREM Katalog: "Chemicals for research", Catalog No. 19, 2001-2003).

In der homogenkatalytischen Anwendung wird der Einsatz dieses Komplextyps als Precursor z.B. in US-B-6,316,380 beschrieben. In EP-A-508 264 wird mit Sulfoalkylgruppen substituiertes Pd(dba)₂ in der C-C Kupplung als Homogenkatalysator eingesetzt.

Als 1,5-Dienligand stabilisiertes Pd(0) ist z.B. Pd(COD)₂ bekannt. Dieses wird in DE-A-25 55 374 aus Pd(COD)Cl₂ in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung wie z.B. Li₂(COT) (COT = Cyclooctatetraen), Natriumnaphthalid oder aluminoorganischen Verbindungen in nicht protonenaktiven Lösungsmitteln synthetisiert. In der obigen Patentanmeldung wird auch die Synthese von Pd(C₂H₄)₃ aus Pd(COD)₂ beschrieben. Bei Pd(COD)₂ handelt es sich um einen instabilen Feststoff, welcher sich unter atmosphärischen Bedingungen innerhalb von Stunden zersetzt. Diese Eigenschaft macht die Verbindung nur bedingt technisch nutzbar.

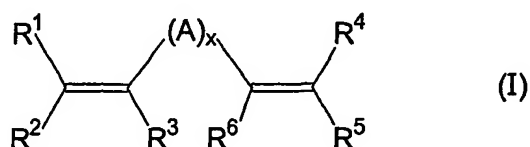
J. Krause, G. Cestarc, K.-J. Haack, K. Seevogel, W. Storm, K.R. Pörschke (J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9807-9823 und Chem. Commun. 1998, 12, 1291) beschreiben die Synthese von molekular definiertem Hepta-1,6-dien-, Diallylether- und Tetramethyldivinylidisiloxan-Palladium(0), die Beispiele für 1,6-Dienligand stabilisiertes Pd(0) sind. Die Synthese folgt weitgehend der bei Pd(COD)₂ beschriebenen Route. Es müssen sauerstofffreie Lösungsmittel zur Synthese verwendet werden und die Materialien haben Zersetzungspunkte nahe bei Raumtemperatur.

Für die homogenkatalytische Anwendung wurden 1,6-Dien-Pd(0)-Phosphin und -Carben-Komplexe identifiziert. Diese Verbindungen zeigen hohe Aktivitäten bei der industriell verwendeten Heck-Reaktion und der Suzuki C-C-Kupplungsreaktion und werden von M.G. Andreu, A. Zapf, M. Beller in Chem. Comm., 2000, 245 und in DE-A-100 62 577 beschrieben.

Im Stand der Technik werden 1,4-Dien stabilisierte Pd(0)-Verbindungen industriell eingesetzt. Diese zeigen ausreichende Stabilität, jedoch sind Lösungen dieser Verbindungen nicht lagerstabil. 1,5- und 1,6-Dien stabilisierte Pd(0)-Verbindungen sind deutlich weniger stabil als die 1,4-Dien stabilisierten Pd(0)-Verbindungen. Bei allen Dien stabilisierten Pd(0)-Verbindungen muss üblicherweise unter Inertgas und mit getrockneten, nicht protonenaktiven Lösungsmitteln gearbeitet werden, um molekular definierte Pd₂(Dien)₃- oder Pd(Dien)₂-Verbindungen zu isolieren. Außerdem werden sicherheitstechnisch bedenkliche, hochempfindliche Organolithiumverbindungen in der Synthese verwendet, was die großtechnische Nutzung aufwendig macht. Aus diesem Grund wurden diese Verbindungsklassen bisher nicht im großen Maße industriell verwendet.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein neues kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Palladium(0)-haltigen Verbindungen bereitzustellen. Lösungen dieser Verbindungen sollen im wesentlichen thermisch und gegenüber atmosphärischen Bedingungen stabil sein. Dies ermöglicht den Zugang zu wirtschaftlichen, vielfältigen, neuen Precursoren für homogenkatalytische, heterogenkatalytische sowie komplexchemische Anwendungen.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Palladium(0)-haltigen Verbindung umfassend die Umsetzung einer Palladiumverbindung mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I in Gegenwart einer Base:



in der:

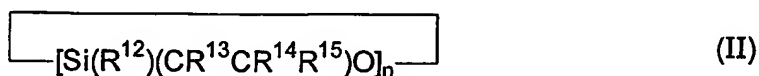
jedes A unabhängig voneinander einen CR^7R^8 -Rest bedeutet, wobei einer der Reste A Sauerstoff, Schwefel, eine NR^9 -Gruppe oder eine $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}$ -Gruppe bedeuten kann oder wobei die Reste A Bestandteil eines 5 bis 20-gliedrigen Ringsystems sein können,

x eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet, und

jedes R^1 bis R^{11} unabhängig voneinander ausgewählt ist aus R, OR, Halogen, CN, NO_2 , NR_2 , $\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{OC}(\text{O})\text{R}$, CONR_2 , NHCO_2R , NHCOR , $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{Si}(\text{R})_3$, $\text{Si}(\text{OR})_3$, $\text{SiR}(\text{OR})_2$, $\text{SiR}_2(\text{OR})$, SO_3R , SO_2R , SOR , SR , PR_2 , POR_2 , PO_3H , $\text{PO}(\text{OR})_2$, in der R Wasserstoff, ein substituierter oder unsubstituierter C_{1-10} -Alkylrest, ein substituierter oder unsubstituierter, einfach oder mehrfach ungesättigter C_{1-10} -Alkenylrest oder ein substituierter oder unsubstituierter, ggf. heteroatomenthaltender C_{5-10} -Arylrest bedeutet und die Substituenten auf dem Alkylrest oder dem Alkenylrest aus Halogen, O- C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl ausgewählt sind und die Substituenten auf dem Arylrest aus Halogen, C_{1-10} -Alkyl, O- C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl

ausgewählt sind, wobei R^2 und R^3 und/oder R^5 und R^6 zusammen mit den daran gebundenen Kohlenstoffatomen Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen ggf. heteroatomenthaltenden Rings sein können.

- In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Palladium(0)-haltigen Verbindung umfassend die Umsetzung einer Palladiumverbindung mit einer oder mehreren cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel II in Gegenwart einer Base:



in der:

- 10 n eine ganze Zahl von 3 bis 20 bedeutet,
- jedes R^{13} bis R^{15} unabhängig voneinander ausgewählt ist aus R, OR, Halogen, CN, NO_2 , NR_2 , $\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{OC}(\text{O})\text{R}$, CONR_2 , NHCO_2R , NHCOR , $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{Si}(\text{R})_3$, $\text{Si}(\text{OR})_3$, $\text{SiR}(\text{OR})_2$, $\text{SiR}_2(\text{OR})$, SO_3R , SO_2R , SOR , SR , PR_2 , POR_2 , PO_3H , $\text{PO}(\text{OR})_2$, in der R Wasserstoff, ein substituierter oder unsubstituierter C_{1-10} -Alkylrest,
- 15 ein substituierter oder unsubstituierter, einfach oder mehrfach ungesättigter C_{1-10} -Alkenylrest oder ein substituierter oder unsubstituierter, ggf. heteroatomenthaltender C_{5-10} -Arylrest bedeutet und die Substituenten auf dem Alkylrest oder dem Alkenylrest aus Halogen, O- C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl ausgewählt sind und die Substituenten auf dem Arylrest aus Halogen,
- 20 C_{1-10} -Alkyl, O- C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl ausgewählt sind, wobei R^{13} und R^{14} zusammen mit den daran gebundenen Kohlenstoffatomen Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen ggf. heteroatomenthaltenden Rings sein können, und
- jedes R^{12} unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einer
- 25 Hydroxygruppe, einem substituierten oder unsubstituierten C_{1-10} Alkylrest (insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten C_{1-10} Alkylrest), einem $-\text{O}-\text{C}_{1-10}$ Alkylrest (wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann; insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten $-\text{O}-\text{C}_{1-10}$ Alkylrest), einem substituierten oder unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C_{1-10} -
- 30 Alkenylrest oder einem substituierten oder unsubstituierten, ggf.

heteroatomenthaltenden C₅₋₁₀-Arylrest ausgewählt ist und wobei die Substituenten wie bei R¹³ und R¹⁵ definiert sind.

- In noch einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Palladium(0)-haltigen Verbindung umfassend Umsetzung einer Palladiumverbindung mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel III in Gegenwart einer Base:



in der:

- v und w unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 bedeuten und v+w von 0 bis 1000 ist,

- jedes R¹⁶ unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einer Hydroxygruppe, einem substituierten oder unsubstituierten C₁₋₁₀ Alkylrest (insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten C₁₋₁₀ Alkylrest), einem C₁₋₁₀ Alkylrest (wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann; insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten -O-C₁₋₁₀ Alkylrest), einem substituierten oder unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C₁₋₁₀-Alkenylrest oder einem substituierten oder unsubstituierten, ggf. heteroatomenthaltenden C₅₋₁₀-Arylrest ausgewählt ist und wobei die Substituenten wie bei R¹⁷ und R¹⁹ definiert sind,

- jedes R¹⁷ bis R¹⁹ unabhängig voneinander ausgewählt wird aus R, OR, Halogen, CN, NO₂, NR₂, C(O)R, C(O)OR, OC(O)R, CONR₂, NHCO₂R, NHCOR, CH=CH-CO₂R, Si(R)₃, Si(OR)₃, SiR(OR)₂, SiR₂(OR), SO₃R, SO₂R, SOR, SR, PR₂, POR₂, PO₃H, PO(OR)₂, in der R Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁₋₁₀-Alkylrest, ein substituiertes oder unsubstituiertes, einfach oder mehrfach ungesättigtes C₁₋₁₀-Alkenylrest oder ein substituiertes oder unsubstituiertes, ggf. heteroatomenthaltendes C₅₋₁₀-Arylrest bedeutet und die Substituenten auf dem Alkylrest oder dem Alkenylrest aus Halogen, O-C₁₋₁₀-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH₂ und halogeniertem C₁₋₁₀-Alkyl ausgewählt sind und die Substituenten auf dem Arylrest aus Halogen, C₁₋₁₀-Alkyl, O-C₁₋₁₀-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH₂ und halogeniertem C₁₋₁₀-Alkyl ausgewählt sind, wobei R¹⁷ und R¹⁹ zusammen mit den daran gebundenen

Kohlenstoffatomen Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen ggf. heteroatomenthaltenden Rings sein können,

jedes R^{20} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, einem substituierten oder unsubstituierten C_{1-10} Alkylrest (insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten C_{1-10} Alkylrest), einem $-O-C_{1-10}$ Alkylrest (wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann; insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten $-O-C_{1-10}$ Alkylrest), einem substituierten oder unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C_{1-10} -Alkenylrest oder einem substituierten oder unsubstituierten, ggf. heteroatomenthaltenden C_{5-10} -Arylrest ausgewählt ist und wobei die Substituenten wie bei R^{17} und R^{19} definiert sind, und

jeder Rest Term unabhängig voneinander $(R^{16})_2(CR^{17}R^{18}CR^{19})Si-$ oder $(R^{16})_3Si-$ bedeutet.

Überraschenderweise lassen sich die vorstehend beschriebenen Verfahren im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren bei Temperaturen über $0^\circ C$ durchführen. Weiterhin muss die Umsetzung nicht unter Luftausschluss oder mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

In den Palladium(0)-haltigen Verbindungen liegt Palladium als Palladium(0) vor. Die Oxidationsstufe von Palladium in den Verbindungen kann nach bekannten Verfahren beispielsweise durch Umsetzung mit Neutralliganden (z.B. Phosphine), Isolierung und Charakterisierung der resultierenden Verbindung mit NMR oder durch Eindampfen der Lösung und Bestimmung der Oxidationsstufe mittels XPS erfolgen.

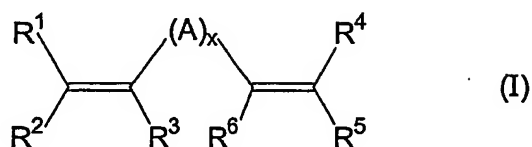
Palladiumverbindung

Die als Ausgangsverbindung verwendete Palladiumverbindung ist nicht besonders beschränkt. Sie können sowohl als Feststoffe als auch als wässrige bzw. salzsaure Lösungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Palladiumverbindungen mit Palladium in der Oxidationsstufe +2 oder +4 verwendet. Beispiele hierfür sind PdX_2 , PdX_4 , M_2PdX_4 , M_2PdX_6 , $(NH_3)_2PdX_2$ und $[Pd(NH_3)_4]X_2$, wobei M ein Kation (z.B.: ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall (insbesondere Na^+ oder K^+) oder NR_4^+ (R^+ = Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl)) bedeutet und X ein Anion (z.B.: Halogen (insbesondere Chlor), NO_3^-) bedeutet. Besonders bevorzugte Palladiumverbindungen sind $PdCl_2$,

PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2$, H_2PdCl_4 , H_2PdCl_6 , Na_2PdCl_4 , Na_2PdCl_6 , K_2PdCl_4 und K_2PdCl_6 .

Ligand der allgemeinen Formel I

- 5 Die Palladiumverbindung wird mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I umgesetzt



- Jedes A bedeutet unabhängig voneinander einen CR^7R^8 -Rest, wobei eines der
 10 Reste A Sauerstoff, Schwefel, eine NR^9 -Gruppe oder eine $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}$ -Gruppe bedeuten kann oder wobei die Reste A Bestandteil eines 5 bis 20-gliedrigen Ringsystems sein können.

x bedeutet eine ganze Zahl von 2 bis 4.

- Jedes R^1 bis R^{11} ist unabhängig voneinander ausgewählt aus R, OR, Halogen, CN,
 15 NO_2 , NR_2 , $\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{OC}(\text{O})\text{R}$, CONR_2 , NHCO_2R , NHCOR , $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{Si}(\text{R})_3$, $\text{Si}(\text{OR})_3$, $\text{SiR}(\text{OR})_2$, $\text{SiR}_2(\text{OR})$, SO_3R , SO_2R , SOR , SR , PR_2 , POR_2 , PO_3H , $\text{PO}(\text{OR})_2$, in der R Wasserstoff, ein substituierter oder unsubstituierter C_{1-10} -Alkylrest, ein substituierter oder unsubstituierter, einfach oder mehrfach ungesättigter C_{1-10} -Alkenylrest oder ein substituierter oder unsubstituierter, ggf. heteroatomenthaltender
 20 C_{5-10} -Arylrest bedeutet und die Substituenten auf dem Alkylrest oder dem Alkenylrest aus Halogen, O- C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl ausgewählt sind und die Substituenten auf dem Arylrest aus Halogen, C_{1-10} -Alkyl, O- C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl ausgewählt sind, wobei R^2 und R^3 und/oder R^5 und R^6 zusammen mit den daran
 25 gebundenen Kohlenstoffatomen Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen ggf. heteroatomenthaltenden Rings sein können.

Beispiele für heteroatomenthaltende Ringe sind Ringe, die sich von den folgenden Strukturen ableiten: Thiophene, Furane, Purane, Pyrrole und dergleichen. Andere Ringe sind ebenfalls möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, C_{1-4} Alkylreste oder halogenierte C_{1-4} Alkylreste, stärker bevorzugt sind R^1 bis R^6 Wasserstoffatome.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind R^7 und R^8 bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoffatome, C_{1-4} Alkylreste oder halogenierte C_{1-4} Alkylreste, stärker bevorzugt sind R^7 und R^8 Wasserstoffatome.

10 In noch einer weiteren Ausführungsform ist R^9 bevorzugt unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein C_{1-4} Alkylrest, ein halogenierter C_{1-4} Alkylrest, ein $-C(O)-C_{1-4}$ Alkylrest oder ein halogenierter $-C(O)-C_{1-4}$ Alkylrest.

In einer weiteren Ausführungsform sind R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander ausgewählt aus einer Hydroxygruppe, einem C_{1-4} Alkylrest, einem $-O-C_{1-4}$ Alkylrest, 15 einem halogenierten C_{1-4} Alkylrest oder einem halogenierten $-O-C_{1-4}$ Alkylrest. Besonders bevorzugt sind R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander ein C_{1-4} Alkylrest oder ein halogenierter C_{1-4} Alkylrest.

R ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein C_{1-4} Alkylrest oder ein halogenierter C_{1-4} Alkylrest.

20 Als Halogene werden Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Fluor und Chlor, bezeichnet. Die damit substituierten Reste können einfach oder mehrfach substituiert, bevorzugt perhalogeniert, sein.

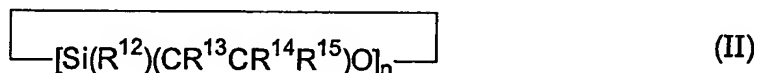
Die Verbindungen der Formel I sind bevorzugt symmetrisch.

In einer Ausführungsform ist die Gruppe $-(A)_x-$ bevorzugt eine Gruppe der Formel 25 $-CH_2-X-CH_2-$ und $-X-$ ist aus $-O-$, $-S-$, $-SiR_2-$, $-NR-$ und $-NC(O)R$ ausgewählt, wobei R ein Wasserstoffatom, ein C_{1-4} Alkylrest, ein halogenierter C_{1-4} Alkylrest, ein $O-C_{1-4}$ Alkylrest, ein halogenierter $O-C_{1-4}$ Alkylrest, ein C_{1-4} -Alkenylrest oder ein ggf. heteroatomenthaltenden C_{5-8} -Arylrest bedeutet.

Veranschaulichende Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel I sind 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien und 1,7-Octadien. Weitere Verbindungen, die als Illustration dienen können, sind Diallylether, Diallylamin, Diallylmethylamin, Diallylethylamin, N-Acetyldiallylamin, Diallylsulfid, Diallylsilan, Diallyldimethylsilan, 5 Difurfurylether, Difurfurylamin, Bis(thiophen-2-ylmethyl)amin, Difurfurysulfid und 1,3-Divinylbenzol.

Ligand der allgemeinen Formel II

Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer 10 Palladium(0)-haltigen Verbindung bereit, umfassend Umsetzung einer Palladiumverbindung mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II in Gegenwart einer Base:



15 n bedeutet eine ganze Zahl von 3 bis 20, bevorzugt ist n eine ganze Zahl von 3 bis 6.

Jedes R^{13} bis R^{15} wird unabhängig voneinander ausgewählt aus R, OR, Halogen, CN, NO_2 , NR_2 , $\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{OC}(\text{O})\text{R}$, CONR_2 , NHCO_2R , NHCOR , $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{Si}(\text{R})_3$, $\text{Si}(\text{OR})_3$, $\text{SiR}(\text{OR})_2$, $\text{SiR}_2(\text{OR})$, SO_3R , SO_2R , SOR , SR , PR_2 , POR_2 , PO_3H , $\text{PO}(\text{OR})_2$, in der R Wasserstoff, ein substituierter oder unsubstituierter 20 C_{1-10} -Alkylrest, ein substituierter oder unsubstituierter, einfach oder mehrfach ungesättigter C_{1-10} -Alkenylrest oder ein substituierter oder unsubstituierter, ggf. heteroatomenthaltender C_{5-10} -Arylrest bedeutet und die Substituenten auf dem Alkylrest oder dem Alkenylrest aus Halogen, O- C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl ausgewählt sind und die Substituenten auf dem 25 Arylrest aus Halogen, C_{1-10} -Alkyl, O- C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl ausgewählt sind, wobei R^{13} und R^{14} zusammen mit den daran gebundenen Kohlenstoffatomen Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen ggf. heteroatomenthaltenden Rings sein können.

Beispiele für heteroatomenthaltende Ringe sind Ringe, die sich von den folgenden Strukturen ableiten: Thiophene, Furane, Purane, Pyrrole und dergleichen. Andere Ringe sind ebenfalls möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind R^{13} bis R^{15} unabhängig voneinander
5 Wasserstoffatome, C_{1-4} Alkylreste oder halogenierte C_{1-4} Alkylreste, stärker bevorzugt sind R^{13} bis R^{15} Wasserstoffatome.

Jedes R^{12} ist unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einer Hydroxygruppe, einem substituierten oder unsubstituierten C_{1-10} Alkylrest (insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten C_{1-10} Alkylrest), einem $-O-$
10 C_{1-10} Alkylrest (wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann; insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten $-O-C_{1-10}$ Alkylrest), einem substituierten oder unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C_{1-10} -Alkenylrest oder einem substituierten oder unsubstituierten, ggf. heteroatomenthaltenden C_{5-10} -Arylrest ausgewählt. Die Substituenten sind dabei wie
15 bei R^{13} bis R^{15} definiert. Bevorzugt ist jedes R^{12} unabhängig voneinander ausgewählt aus einer Hydroxygruppe, einem C_{1-4} Alkylrest, einem $-O-C_{1-4}$ Alkylrest, einem halogenierten C_{1-4} Alkylrest oder einem halogenierten $-O-C_{1-4}$ Alkylrest. Besonders bevorzugt ist jedes R^{12} unabhängig voneinander ein C_{1-4} Alkylrest oder ein halogenierter C_{1-4} Alkylrest.

20 R ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein C_{1-4} Alkylrest oder ein halogenierter C_{1-4} Alkylrest.

Als Halogene werden Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Fluor und Chlor, bezeichnet. Die damit substituierten Reste können einfach oder mehrfach substituiert, bevorzugt perhalogeniert, sein.

Ligand der allgemeinen Formel III

Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Palladium(0)-haltigen Verbindung bereit, umfassend Umsetzung einer Palladium-
verbindung mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel III in

5 Gegenwart einer Base:



Diese Formel umfaßt sowohl Verbindungen, in denen die Einheiten $[\text{Si}(\text{R}^{16})(\text{CR}^{19}\text{CR}^{17}\text{R}^{18})\text{O}]$ bzw. $[\text{Si}(\text{R}^{20})_2\text{O}]$ blockweise vorkommen, als auch Verbindungen, in denen die einzelnen Einheiten $[\text{Si}(\text{R}^{16})(\text{CR}^{19}\text{CR}^{17}\text{R}^{18})\text{O}]$ bzw.
10 $[\text{Si}(\text{R}^{20})_2\text{O}]$ statistisch in der Kette verteilt sind. Mischformen sind ebenfalls möglich.

v und w bedeuten unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und v+w ist von 0 bis 1000. Bevorzugt bedeuten v und w unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 und v+w ist von 0 bis 100, besonders bevorzugt bedeuten v und w unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 und
15 v+w ist von 0 bis 20.

Jedes R^{16} ist unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einer Hydroxygruppe, einem substituierten oder unsubstituierten C_{1-10} Alkylrest (insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten C_{1-10} Alkylrest), einem $-\text{O}-\text{C}_{1-10}$ Alkylrest (wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann;
20 insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten $-\text{O}-\text{C}_{1-10}$ Alkylrest), einem substituierten oder unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C_{1-10} -Alkenylrest oder einem substituierten oder unsubstituierten, ggf. heteroatomenthaltenden C_{5-10} -Arylrest ausgewählt. Dabei sind die Substituenten wie bei R^{17} und R^{19} definiert. Bevorzugt ist jedes R^{16} unabhängig voneinander
25 ausgewählt aus einer Hydroxygruppe, einem C_{1-4} Alkylrest, einem $-\text{O}-\text{C}_{1-4}$ Alkylrest, einem halogenierten C_{1-4} Alkylrest oder einem halogenierten $-\text{O}-\text{C}_{1-4}$ Alkylrest. Besonders bevorzugt ist jedes R^{16} unabhängig voneinander ein C_{1-4} Alkylrest oder ein halogenierter C_{1-4} Alkylrest.

Jedes R^{17} bis R^{19} wird unabhängig voneinander ausgewählt aus R, OR, Halogen, CN, NO_2 , NR_2 , C(O)R , C(O)OR , OC(O)R , CONR_2 , NHCO_2R , NHCOR , $\text{CH=CH-CO}_2\text{R}$, Si(R)_3 , Si(OR)_3 , SiR(OR)_2 , $\text{SiR}_2(\text{OR})$, SO_3R , SO_2R , SOR , SR , PR_2 , POR_2 , PO_3H , PO(OR)_2 , in der R Wasserstoff, ein substituierter oder unsubstituierter

5 C_{1-10} -Alkylrest, ein substituierter oder unsubstituierter, einfach oder mehrfach ungesättigter C_{1-10} -Alkenylrest oder ein substituierter oder unsubstituierter, ggf. heteroatomenthaltender C_{5-10} -Arylrest bedeutet und die Substituenten auf dem Alkylrest oder dem Alkenylrest aus Halogen, O-C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl ausgewählt sind und die Substituenten auf dem

10 Arylrest aus Halogen, C_{1-10} -Alkyl, O-C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl ausgewählt sind, wobei R^{17} und R^{19} zusammen mit den daran gebundenen Kohlenstoffatomen Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen ggf. heteroatomenthaltenden Rings sein können.

Beispiele für heteroatomenthaltende Ringe sind Ringe, die sich von den folgenden

15 Strukturen ableiten: Thiophene, Furane, Purane, Pyrrole und dergleichen. Andere Ringe sind ebenfalls möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind R^{17} bis R^{19} unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogene, C_{1-4} Alkylreste oder halogenierte C_{1-4} Alkylreste, stärker bevorzugt sind R^{17} bis R^{19} Wasserstoffatome.

20 Jedes R^{20} ist unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einer Hydroxygruppe, einem substituierten oder unsubstituierten C_{1-10} Alkylrest (insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten C_{1-10} Alkylrest), einem -O-C_{1-10} Alkylrest (wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann; insbesondere einem unsubstituierten oder halogenierten -O-C_{1-10} Alkylrest) einem

25 substituierten oder unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C_{1-10} -Alkenylrest oder einem substituierten oder unsubstituierten, ggf. heteroatomenthaltenden C_{5-10} -Arylrest ausgewählt. Dabei sind die Substituenten wie bei R^{17} und R^{19} definiert. Bevorzugt ist jedes R^{20} unabhängig voneinander ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einer Hydroxygruppe, einem C_{1-4} Alkylrest,

30 einem -O-C_{1-4} Alkylrest, einem halogenierten C_{1-4} Alkylrest oder einem halogenierten -O-C_{1-4} Alkylrest. Besonders bevorzugt ist jedes R^{20} unabhängig

voneinander ein Wasserstoffatom, ein C₁₋₄ Alkylrest oder ein halogener C₁₋₄ Alkylrest.

Jeder Rest Term bedeutet unabhängig voneinander (R¹⁶)₂(CR¹⁷R¹⁸CR¹⁹)Si- oder (R¹⁶)₃Si-. Bevorzugt ist der ungesättigte Rest (R¹⁶)₂(CR¹⁷R¹⁸CR¹⁹)Si-.

- 5 R ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein C₁₋₄ Alkylrest oder ein halogener C₁₋₄ Alkylrest.

Als Halogene werden Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Fluor und Chlor, bezeichnet. Die damit substituierten Reste können einfach oder mehrfach substituiert, bevorzugt perhalogeniert, sein.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform ist w gleich 0. In diesem Fall haben die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) die folgende Form:



wobei R¹⁶ bis R¹⁹, Term und v wie vorstehend definiert sind.

- Veranschaulichende Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III
 15 sind Divinyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-dithien-2-ylidisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethoxy-1,3-divinyldisiloxan, 1,3-Dimethyl-1,3-divinyldisiloxandiol, 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan und 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan. Besonders bevorzugt sind 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan, 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan und 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan.
 20

- Es versteht sich von selbst, dass die Palladiumverbindung mit Gemischen der Verbindungen der allgemeinen Formel I, II bzw. III umgesetzt werden kann. Bei der Umsetzung der Palladiumverbindung mit einer oder mehreren der Verbindungen der allgemeinen Formel I, II bzw. III sind bevorzugt keine weiteren Liganden zusätzlich
 25 zu den Verbindungen der allgemeinen Formel I, II bzw. III während der Umsetzung vorhanden.

Base

Die Umsetzung der Palladiumverbindung mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I, II bzw. III geschieht in Gegenwart einer Base. Im Rahmen der Erfindung werden unter "Base" anorganische und organische Basen (bevorzugt anorganische), nicht jedoch metallorganische Basen verstanden. Die Basen sollten sich nicht in Wasser zersetzen. Geeignete Basen sind z.B. Salze von Brönstedt-Säuren. Bevorzugt werden Carbonate, Hydrogencarbonate, Acetate, Formiate, Ascorbate, Oxalate und Hydroxide verwendet. Diese können in Form ihrer Ammonium- (NR_4^+ mit $\text{R} = \text{H}$ oder C_{1-4} Alkyl), Alkali- (beispielsweise Natrium oder Kalium) und Erdalkalisalze eingesetzt werden.

Lösungsmittel

Die Umsetzung der Komponenten erfolgt üblicherweise in einem Lösungsmittel. Die Lösungsmittel sind nicht besonders beschränkt. Beispiele für mögliche Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole, Kohlenwasserstoffe (z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Toluol oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und Heptan), offenkettige oder cyclische Ether, Amide und Ester. Bevorzugt sind jedoch Wasser, C_{1-6} Alkohole (z.B. C_{1-4} Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol) und C_{2-6} Ether als Lösungsmittel. Gemische dieser Lösungsmittel können ebenfalls eingesetzt werden.

Reduktionsmittel

Um die Reaktion zu beschleunigen oder eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen, kann die Umsetzung ggf. in Gegenwart eines Reduktionsmittels erfolgen. Als Reduktionsmittel eignen sich solche, die gegenüber der eingesetzten Palladiumverbindung ein geringeres Redoxpotential unter den gewählten Reaktionsbedingungen aufweisen. So lassen sich beispielsweise Ameisensäure und deren Salze, Oxalsäure und deren Salze, Hydrazin, Glucose, Ascorbinsäure oder Formaldehyd verwenden. Anstelle ein gesondertes Reduktionsmittel zu verwenden,

ist es ebenfalls möglich ein Lösungsmittel einzusetzen, das reduzierende Eigenschaften hat.

Durchführung des Verfahrens

- 5 Bei einer möglichen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Palladiumverbindung und die Verbindung der allgemeinen Formel I, II bzw. III bevorzugt in einem Lösungsmittel gelöst und die Base in der Lösung suspendiert. Die Reaktanten werden miteinander reagiert. Hierzu werden die Edukte in einen Reaktor gegeben und gerührt. Die Umsetzung kann bei einer Temperatur von -78 °C
10 bis +200 °C, bevorzugt von -10 °C bis +100 °C und besonders bevorzugt von 0 °C bis +50 °C erfolgen. Der Druck beträgt im allgemeinen von 0,1 mbar bis 100 bar, bevorzugt von 0,2 bar bis 2 bar. Besonders bevorzugt ist Umgebungsdruck \pm 0,2 bar. Die Reaktionsdauer beträgt gewöhnlich 5 Minuten bis 1 Woche, bevorzugt 5 Minuten bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 30 Minuten bis 24 Stunden. Wie vorstehend
15 erwähnt, ist es nicht nötig unter Luftabschluss zu arbeiten, was besonders für die großtechnische Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft ist.

- Bezogen auf 1 Äquivalent Palladium in Form der eingesetzten Verbindung werden von 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt von 3 bis 100 Äquivalente, stärker bevorzugt von 8 bis 20 Äquivalente, der Verbindung der allgemeinen Formel I, II bzw. III
20 verwendet. Die Base wird in einer Menge von 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt von 2 bis 100 Äquivalente, stärker bevorzugt von 2,5 bis 10 Äquivalente, bezogen auf 1 Äquivalent Palladium, eingesetzt. Falls vorhanden, kann das Reduktionsmittel in einer Menge von 1 bis 100 Äquivalente, bezogen auf 1 Äquivalent Palladium, zugesetzt werden. Anstelle ein gesondertes Reduktionsmittel zu verwenden, ist es
25 ebenfalls möglich ein Lösungsmittel einzusetzen, das reduzierende Eigenschaften hat. In diesem Fall ist die Menge des Reduktionsmittels (Lösungsmittels) nicht besonders beschränkt, sondern es kann in einem beliebigen Überschuss bezogen auf 1 Äquivalent Palladium eingesetzt werden.

- Die Palladium(0)-haltigen Verbindungen können nach der Umsetzung als solche
30 verwendet werden. Es ist jedoch möglich die Lösungen vor der Verwendung zu reinigen und/oder zu konzentrieren. Als Reinigungsschritte kommen beispielsweise

das Abfiltrieren von Nebenprodukten, die Trocknung der Lösung (z.B. mit Molekularsieben oder MgSO_4) oder die Reinigung über Aktivkohle in Frage. Die Lösung kann beispielsweise durch eine Destillation konzentriert werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Palladium(0)-haltigen Verbindungen sind auch in Form von Lösungen im allgemeinen bei Temperaturen bis 30 °C, zum Teil bis 60°C und darüber hinaus, lagerstabil und lassen sich an der Luft handhaben. Sie weisen üblicherweise einen Metallgehalt von 0,01 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-% auf und einen Gesamthalogengehalt von maximal 5 Gew.-%, bevorzugt maximal 2 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 1 Gew.-% auf.

Die Palladium(0)-haltigen Verbindungen können, entweder alleine oder als Gemisch, als Precursor für Katalysatoren für organisch-chemische Reaktionen eingesetzt werden, indem man sie mit einem Liganden wie zum Beispiel Phosphinen, Phosphiten, Phosphoniten, Aminen, Alkenen, Thioethern, Alkinen oder Carbenen, die auch erst jeweils *in situ* erzeugt werden können, mischt. Diese Mischung kann direkt als Katalysator verwendet werden, oder aus der Mischung kann die resultierende Komplexverbindung nach üblichen Verfahren in Substanz gewonnen werden.

Die erfindungsgemäßen Palladium(0)-haltigen Verbindungen können, entweder alleine oder als Gemisch, auch direkt ohne Einsatz zusätzlicher Liganden als Katalysatorvorstufe in organisch-chemischen Reaktionen eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese veranschaulichenden Ausführungsformen beschränkt sondern wird durch die Ansprüche definiert.

BEISPIELE

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Palladium(0)-haltigen Verbindungen

- 5 Ein Äquivalent Natriumtetrachloropalladat wurde in Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 8 Äquivalente Natriumhydrogencarbonat und 10 Äquivalente einer Verbindung der allgemeinen Formel I gegeben. Die Lösung wurde 4 Stunden gerührt. Das Methanol wurde abdestilliert und der Rückstand wurde über einem Trocknungsmittel und Aktivkohle gerührt. Die Feststoffe wurden abfiltriert und das
- 10 Filtrat destillativ aufkonzentriert. Je nach Destillationsbedingungen wurden stabile palladiumhaltige Lösungen mit Palladiumgehalten von 0,01 bis 20 Gew.-% erhalten.

Nach dieser Vorschrift wurden Reaktionsgemische mit den in Tabelle 1 angegebenen Di- bis Tetraenen hergestellt.

- Der Palladium- und Chlorgehalt wurden mittels ICP-OES nach Aufschluß bzw. durch
- 15 Wickbold-Verbrennung bestimmt.

Vorschrift zur Synthese von Phosphin-Dien-Pd(0)-Komplexen

- Ein Palladiumäquivalent der aus der Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan erhaltenen palladiumhaltigen Lösung wurde mit einem Äquivalent
- 20 einer 5 Gew.-%igen etherischen Tricyclohexylphosphin-Lösung versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wurde mittels ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als Tricyclohexylphosphin-(1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan)-Pd(0)-Komplex identifiziert.

Tabelle 1

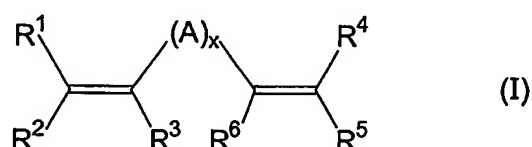
Dien-Komponente	Ausbeute [%]	Pd-Gehalt [%]	Cl-Gehalt [%]
Bsp. 1 Diallylether	81	7,9	0,11
Bsp. 2 1,5-Hexadien	69	3,3	0,5
Bsp. 3 1,7-Octadien	78	5,2	0,11
Bsp. 4 Diallylamin	84	8,0	0,1
Bsp. 5 Diallylmethylamin	87	8,0	0,09
Bsp. 6 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan	91	18,6	0,02
Bsp. 7 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan	94	2,3	0,03
Bsp. 8 1,3,5,-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan	91	10,0	0,02

5

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Palladium(0)-haltigen Verbindung umfassend Umsetzung einer Palladiumverbindung mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I in Gegenwart einer Base:

10



in der:

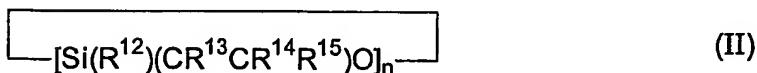
jedes A unabhängig voneinander einen CR^7R^8 -Rest bedeutet, wobei eines der Reste A Sauerstoff, Schwefel, eine NR^9 -Gruppe oder eine $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}$ -Gruppe bedeuten kann oder wobei die Reste A Bestandteil eines 5 bis 20-gliedrigen Ringsystems sein können,

x eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet, und

jedes R^1 bis R^{11} unabhängig voneinander ausgewählt ist aus R, OR, Halogen, CN, NO_2 , NR_2 , C(O)R , C(O)OR , OC(O)R , CONR_2 , NHCO_2R , NHCOR , $\text{CH=CH-CO}_2\text{R}$, Si(R)_3 , Si(OR)_3 , SiR(OR)_2 , $\text{SiR}_2(\text{OR})$, SO_3R , SO_2R , SOR , SR , PR_2 , POR_2 , PO_3H , PO(OR)_2 , in der R ein Wasserstoffatom, ein substituierter oder unsubstituierter C_{1-10} -Alkylrest, ein substituierter oder unsubstituierter, einfach oder mehrfach ungesättigter C_{1-10} -Alkenylrest oder ein substituierter oder unsubstituierter, ggf. heteroatomenthaltender C_{5-10} -Arylrest bedeutet und die Substituenten auf dem Alkylrest oder dem Alkenylrest aus Halogen, O- C_{1-10} -Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH_2 und halogeniertem C_{1-10} -Alkyl ausgewählt sind und die Substituenten auf dem Arylrest aus Halogen,

C₁₋₁₀-Alkyl, O-C₁₋₁₀-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH₂ und halogeniertem C₁₋₁₀-Alkyl ausgewählt sind, wobei R² und R³ und/oder R⁵ und R⁶ zusammen mit den daran gebundenen Kohlenstoffatomen Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen ggf. heteroatomenthaltenden Rings sein können.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei x 3 bedeutet.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei R¹ bis R⁶ Wasserstoffatome sind.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei -(A)_x eine Gruppe der Formel -CH₂-X-CH₂- bedeutet und -X- aus -O-, -S-, -SiR₂-, -NR- und
10 -NC(O)R ausgewählt ist und R Wasserstoff, einen C₁₋₄ Alkylrest oder einen halogenierten C₁₋₄ Alkylrest bedeutet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel I aus 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien und 1,7-Octadien ausgewählt ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel I
15 aus Diallylether, Diallylamin, Diallylmethylamin, Diallylethylamin, N-Acetyldiallylamin, Diallylsulfid, Diallylsilan, Diallyldimethylsilan, Difurfurylether, Difurfurylamin, Bis(thiophen-2-ylmethyl)amin, Difurfurysulfid und 1,3-Divinylbenzol ausgewählt ist.
7. Verfahren zur Herstellung einer Palladium(0)-haltigen Verbindung umfassend
20 Umsetzung einer Palladiumverbindung mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II in Gegenwart einer Base:



in der:

n eine ganze Zahl von 3 bis 20 bedeutet,

- 25 jedes R¹³ bis R¹⁵ unabhängig voneinander ausgewählt wird aus R, OR, Halogen, CN, NO₂, NR₂, C(O)R, C(O)OR, OC(O)R, CONR₂, NHCO₂R, NHCOR,

CH=CH-CO₂R, Si(R)₃, Si(OR)₃, SiR(OR)₂, SiR₂(OR), SO₃R, SO₂R, SOR, SR, PR₂, POR₂, PO₃H, PO(OR)₂, in der R Wasserstoff, ein substituierter oder unsubstituierter C₁₋₁₀-Alkylrest, ein substituierter oder unsubstituierter, einfach oder mehrfach ungesättigter C₁₋₁₀-Alkenylrest oder ein substituierter oder unsubstituierter, ggf. heteroatomenthaltender C₅₋₁₀-Arylrest bedeutet und die Substituenten auf dem Alkylrest oder dem Alkenylrest aus Halogen, O-C₁₋₁₀-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH₂ und halogeniertem C₁₋₁₀-Alkyl ausgewählt sind und die Substituenten auf dem Arylrest aus Halogen, C₁₋₁₀-Alkyl, O-C₁₋₁₀-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH₂ und halogeniertem C₁₋₁₀-Alkyl ausgewählt sind, wobei R¹³ und R¹⁴ zusammen mit den daran gebundenen Kohlenstoffatomen Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen ggf. heteroatomenthaltenden Rings sein können, und

jedes R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, einem substituierten oder unsubstituierten C₁₋₁₀ Alkylrest, einem -O-C₁₋₁₀ Alkylrest (wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann), einem substituierten oder unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C₁₋₁₀-Alkenylrest oder einem substituierten oder unsubstituierten, ggf. heteroatomenthaltenden C₅₋₁₀-Arylrest ausgewählt ist, wobei die Substituenten wie bei R¹³ und R¹⁵ definiert sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 bedeutet und jedes R¹² unabhängig voneinander ein C₁₋₄ Alkylrest oder ein halogenierter C₁₋₄ Alkylrest bedeutet.
9. Verfahren zur Herstellung einer Palladium(0)-haltigen Verbindung umfassend Umsetzung einer Palladiumverbindung mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel III in Gegenwart einer Base:



in der:

v und w unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 bedeuten und wobei v+w von 0 bis 1000 ist,

- jedes R¹⁶ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, einem substituierten oder unsubstituierten C₁₋₁₀ Alkylrest, einem -O-C₁₋₁₀

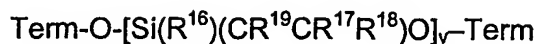
Alkylrest (wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann), einem substituierten oder unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C₁₋₁₀-Alkenylrest oder einem substituierten oder unsubstituierten, ggf. heteroatomenthaltenden C₅₋₁₀-Arylrest ausgewählt ist, wobei die Substituenten wie bei R¹⁷ und R¹⁹ definiert sind,

jedes R¹⁷ bis R¹⁹ unabhängig voneinander ausgewählt werden aus R, OR, Halogen, CN, NO₂, NR₂, C(O)R, C(O)OR, OC(O)R, CONR₂, NHCO₂R, NHCOR, CH=CH-CO₂R, Si(R)₃, Si(OR)₃, SiR(OR)₂, SiR₂(OR), SO₃R, SO₂R, SOR, SR, PR₂, POR₂, PO₃H, PO(OR)₂, in der R ein Wasserstoffatom, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁₋₁₀-Alkylrest, ein substituiertes oder unsubstituiertes, einfach oder mehrfach ungesättigtes C₁₋₁₀-Alkenylrest oder ein substituiertes oder unsubstituiertes, ggf. heteroatomenthaltendes C₅₋₁₀-Arylrest bedeutet und die Substituenten auf dem Alkylrest oder dem Alkenylrest aus Halogen, O-C₁₋₁₀-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH₂ und halogeniertem C₁₋₁₀-Alkyl ausgewählt sind und die Substituenten auf dem Arylrest aus Halogen, C₁₋₁₀-Alkyl, O-C₁₋₁₀-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH₂ und halogeniertem C₁₋₁₀-Alkyl ausgewählt sind, wobei R¹⁷ und R¹⁹ zusammen mit den daran gebundenen Kohlenstoffatomen Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen ggf. heteroatomenthaltenden Rings sein können,

jedes R²⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, einem substituierten oder unsubstituierten C₁₋₁₀ Alkylrest, einem -O-C₁₋₁₀ Alkylrest (wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann), einem substituierten oder unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C₁₋₁₀-Alkenylrest oder einem substituierten oder unsubstituierten, ggf. heteroatomenthaltenden C₅₋₁₀-Arylrest ausgewählt ist, wobei die Substituenten wie bei R¹⁷ und R¹⁹ definiert sind, und

jedes Term unabhängig voneinander (R¹⁶)₂(CR¹⁷R¹⁸CR¹⁹)Si- oder (R¹⁶)₃Si- bedeutet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (III) die allgemeine Formel:



aufweist, wobei R^{16} bis R^{19} , Term und v wie in Anspruch 9 definiert sind.

- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel II bzw. III aus Divinyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-dithien-2-ylsiloxan, 1,1,3,3-Tetramethoxy-1,3-divinyldisiloxan, 1,3-Dimethyl-1,3-divinyldisiloxandiol, 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan und 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan ausgewählt ist.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel II bzw. III aus 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan, 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan und 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan ausgewählt ist.
- 15 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Palladiumverbindung aus PdX_2 , PdX_4 , M_2PdX_4 , M_2PdX_6 , $(\text{NH}_3)_2\text{PdX}_2$ und $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ ausgewählt ist, wobei M ein ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall oder NR_4^+ ($R = \text{Wasserstoff, C}_{1-4} \text{ Alkyl}$) bedeutet und X ein Halogen oder NO_3^- bedeutet.
- 20 14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei X Chlor bedeutet.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches erfolgt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Lösungsmittel aus Wasser, C_{1-6} -Alkohole und C_{2-6} -Ether (Frage: sind hierbei auch cyclische Ether wie Dioxan umfasst ? ja) sowie Gemischen davon ausgewählt ist.
- 25 17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Base aus Alkalimetallsalzen, Erdalkalimetallsalzen und Ammoniumsalzen (Ammonium als NR_4^+ mit $R = \text{H}$ oder $\text{C}_{1-4} \text{ Alkyl}$) von Carbonaten, Hydrogencarbonaten und Hydroxiden ausgewählt ist.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, weiterhin umfassend einen Reinigungsschritt.
19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, weiterhin umfassend einen Konzentrationsschritt.
- 5 20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung der Palladiumverbindung mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I, II bzw. III in Gegenwart von einer oder mehreren von der Verbindung der allgemeinen Formel I, II bzw. III verschiedenen Liganden durchgeführt wird.
- 10 21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, weiterhin umfassend die Umsetzung der palladiumhaltigen Verbindung mit einer oder mehreren von der Verbindung der allgemeinen Formel I, II bzw. III verschiedenen Liganden.
22. Palladium(0)-haltigen Verbindung erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel I Hexadien oder Octadien ist.
- 15 23. Palladium(0)-haltigen Verbindung erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel III 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan ist.